



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 53 051 A 1**

⑥ Int. Cl.7:
C 07 C 311/02
H 01 M 6/16
H 01 M 10/40
H 01 G 9/022

⑳ Aktenzeichen: 199 53 051.3
㉔ Anmeldetag: 3. 11. 1999
㉕ Offenlegungstag: 5. 4. 2001

DE 199 53 051 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:
199 46 673. 4 29. 09. 1999
⑦① Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Schmidt, Michael, Dr., 69190 Walldorf, DE; Sartori,
Peter, Prof. Dr., 47495 Rheinberg, DE; Ignatiev,
Nicolai, Dr., 47058 Duisburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Fluorierte Sulfonamide als schwer entflammbare Lösungsmittel zum Einsatz in elektrochemischen Zellen
⑤⑦ Die Erfindung betrifft fluorierte Sulfonamide als schwer entflammbare Lösungsmittel für Elektrolyten zum Einsatz in elektrochemischen Zellen.

DE 199 53 051 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft fluoriierte Sulfonamide als schwer entflammare Lösungsmittel für Elektrolyten zum Einsatz in elektrochemischen Zellen.

- 5 Lithium-Ionen-Batterien gehören zu den aussichtsreichsten Systemen für mobile Anwendungen. Die Einsatzgebiete reichen dabei von hochwertigen Elektronikgeräten (z. B. Mobiltelefone, Camcorder) bis hin zu Batterien für Kraftfahrzeuge mit Elektroantrieb.

- Diese Batterien bestehen aus Kathode, Anode, Separator und einem nichtwässrigen Elektrolyt. Als Kathode werden typischerweise $\text{Li}(\text{MnMe}_2)_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{CoMe}_2)_2\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{CoNi}_x\text{Me}_2)_2\text{O}_2$ oder andere Lithium-Interkalations und Insertions-Verbindungen verwendet. Anoden können aus Lithium-Metall, Kohlenstoffen, Graphit, graphitischen Kohlenstoffen oder andere Lithium-Interkalations und Insertions-Verbindungen oder Legierungsverbindungen bestehen. Als Elektrolyt werden 10 Lösungen mit Lithiumsalzen wie LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ oder $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ und deren Mischungen in aprotischen Lösungsmitteln verwendet.

- Eine Vielzahl von Additiven zur Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien werden in der Literatur erwähnt. Beispielsweise werden in EP 0759641 und US 5776627 organische aromatische Verbindungen wie Biphenyl, substituierte Thiophene und Furane, in EP 0746050 und EP 0851524 substituierte Anisol-, Mesitylen- und Xylolderivate dem Elektrolyten zugesetzt um die Sicherheit der Batterie im Fall einer Überladung zu erhöhen. Zum gleichen Zweck werden in US 5753389 organische Carbonate als Additive verwendet. Zur Verbesserung der Zyklenstabilität werden in EP 0856901 organische Boroxine zugegeben. All diese Additive haben jedoch einige entscheidende Nachteile. Organische Substanzen, wie sie in den hier genannten Schriften verwendet werden, besitzen im allgemeinen tiefe Flammpunkte und niedrige Explosionsgrenzen.

Additiv	Explosionsgrenze [%]	Flammpunkt [°C]
Thiophen	1,5-12	-9
Anisol	0,34-6,3	43
Mesitylen	1-6	54
Furan	2,3-14,3	-35

- Als Elektrolytflüssigkeiten verwendet man nach dem derzeitigen Stand der Technik bevorzugt Lösungsmittelgemische von mindestens zwei Komponenten. Das Gemisch muß mindestens eine stark polare Komponente enthalten, die aufgrund ihrer Polarität auf Salze stark dissoziierend wirkt. Beispiele für diese polaren Komponenten sind Ethylen- oder Propylencarbonat. Da diese hochpolaren Lösungsmittel meist eine sehr hohe Viskosität aufweisen, werden dem Elektrolyten im allgemeinen niedrigviskose Solventien als "Verdüner" zugesetzt. Typische Vertreter sind 1,2-Dimethoxyethan, Dimethylcarbonat oder Diethylcarbonat, die in einem Anteil zwischen 30-70% zugesetzt werden. Ein gravierender 45 Nachteil dieser niedrigviskosen Lösungsmittel liegt in ihren tiefen Flammpunkten und hohen Flüchtigkeit.

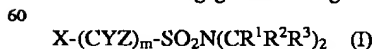
- Da bei elektrochemischer Anwendung von Elektrolytlösungen und in noch weit stärkerem Maße beim Auftreten von Fehlern (Kurzschluß, Überladen) stets eine Erwärmung eintritt, erhöht dies das Risiko der Entzündung des Elektrolyten. Zur Erhöhung der Sicherheit können Kathoden- und Anodenraum durch eine mikroporöse Separatormembran getrennt werden. Weiterhin kann der Einbau von Überdrucksicherungen, die auf Gasentwicklung beim Überladen reagieren, die Sicherheit dieser Zellen erhöhen.

- Es werden flammhemmende phosphor- und halogenhaltige Zusätze empfohlen, die sich allerdings häufig negativ auf die Leistungscharakteristik der Batterien auswirken.

- All diese Maßnahmen können jedoch nicht ausschließen, daß bei Betriebsstörungen der leichtflüchtige und leichtentzündliche "Verdüner" letztlich doch entzündet. Brennendes Lithium reagiert nicht nur mit Wasser, sondern auch mit 55 Kohlendioxid sehr heftig.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, Additive zur Verfügung zu stellen, deren Flüchtigkeit gering ist und deren Flammpunkte relativ hoch liegen, die physikalisch und chemisch stabil und mit anderen geeigneten Lösungsmitteln ausreichend mischbar sind und ein gutes Leitfähigkeitsverhalten aufweisen.

- Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch Verbindungen der allgemeinen Formel



mit

- X H, F, Cl, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$, $(\text{SO}_2)_k\text{N}(\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$

- 65 Y H, F, Cl

Z H, F, Cl

R^1 , R^2 , R^3 H und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Cycloalkyl

m 1-9

n 1-9

k 0, falls m = 0 und k = 1, falls m = 1-9.

Die Verbindungen der Formel (I) können in elektrochemischen Zellen wie Superkondensatoren und primären und sekundären Lithiumbatterien, insbesondere als Lösungsmittel, eingesetzt werden.

Es wurde gefunden, daß die Verbindungen der Formel (I) schwer entflammbar sind. Damit kann die Gefahr der Entzündung beim Auftreten von Fehlern verringert werden.

Überraschend wurde gefunden, daß die Verbindungen der Formel (I) eine hohe elektrochemische Stabilität aufweisen. Versuche haben gezeigt, daß ein Elektrolyt, enthaltend eine Verbindung der Formel (I) und gängige Lösungsmittel (z. B. EC, DMC) sowie ein typisches Leitsalz (z. B. LiPF₆), erst ab einem Potential von ca. 5,5 V gegen Li/Li⁺ oxidativ zersetzt wird.

Es wurde gefunden, daß die Verbindungen der Formel (I) mit den gängigen Lösungsmitteln mischbar sind. Es konnte keine Phasentrennung bzw. Kristallisation des Leitsalzes beobachtet werden.

Die Verbindungen der Formel (I) können auch in Mischungen, mit einem Anteil zwischen 1 und 100%, vorzugsweise zwischen 10% und 50% mit gängigen Lösungsmitteln wie z. B. EC, DMC, PC und DEC in Elektrolyten verwendet werden.

Als Elektrolyte können Lösungen von LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂ oder LiC(CF₃SO₂)₃ und deren Mischungen in aprotischen Lösungsmitteln wie EC, DMC, PC, DEC, BC, VC, Cyclopentanone, Sulfolane, DMS, 3-Methyl-1,3-oxazolidine-2-on, DMC, DEC, γ -Butyrolacton, EMC, MPC, BMC, EPC, BEC, DPC, 1,2-Diethoxymethan, THF, 2-Methyltetrahydrofuran, 1,3-Dioxolan, Methylacetat, Ethylacetat und deren Mischungen verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung sind somit Elektrolyte, welche Verbindungen der Formel (I) enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind ferner elektrochemische Zellen, insbesondere primäre und sekundäre Lithiumbatterien und Superkondensatoren, welche im wesentlichen aus einem entsprechenden Elektrolyten sowie Kathode, Anode und Separator bestehen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Mischungen mit gängigen Leitsalzen weisen eine gute Leitfähigkeit auf.

Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert.

Herstellung der Verbindungen der Formel (I)

Dimethylamin wird in einem geeigneten Lösungsmittel in einer Apparatur mit Rührer und Kühlung vorgelegt. Als Lösungsmittel sind organische Lösungsmittel, beispielsweise Diethylether oder Chloroform, geeignet.

Unter Kühlung auf Temperaturen zwischen -30°C und 0°C und Rühren werden teil- oder perfluorierte Alkylsulfonylfluoride zugegeben. Danach wird die Reaktionslösung auf Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 40°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert.

Es können jedoch auch Halogensulfonamide mit gängigen Fluorierungsreagenzien, beispielsweise Antimontrifluorid, Arsentrifluorid oder Kaliumfluorid, umgesetzt werden.

In einer Apparatur mit Rückflußkühler und Rührer werden Halogensulfonamide in geeigneten Lösungsmitteln, beispielsweise Benzol, mit einem Fluorierungsreagenz unter Rühren 1-4 Stunden, vorzugsweise 2 Stunden, unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung filtriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Wenn erforderlich wird eine Redestillation unter Normaldruck durchgeführt.

Entflammbarkeit

Es wurde die Entflammbarkeit der Verbindungen der Formel (I) untersucht. Nach den oben dargestellten Verfahren hergestellte Verbindungen sollten mit Hilfe einer offenen Flamme entzündet werden. Die Versuche schlugen fehl.

Elektrochemische Stabilität

Einem Elektrolyt, bestehend aus gängigen Leitsalzen wie LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂ oder LiC(CF₃SO₂)₃ und deren Mischungen in aprotischen Lösungsmitteln wie EC, DMC, PC, DEC, BC, VC, Cyclopentanone, Sulfolane, DMS, 3-Methyl-1,3-oxazolidine-2-on, DMC, DEC, γ -Butyrolacton, EMC, MPC, BMC, EPC, BEC, DPC, 1,2-Diethoxymethan, THF, 2-Methyltetrahydrofuran, 1,3-Dioxolan, Methylacetat, Ethylacetat und deren Mischungen werden Verbindungen der Formel (I) zugesetzt. Der Anteil der Verbindungen der Formel (I) im Lösungsmittelgemisch liegt zwischen 1 und 100%.

In einer Meßzelle mit Edelmetall, Platin- bzw. Goldarbeits Elektrode, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode wurden jeweils 3-5 Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wurde ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s bis 100 mV/s auf Spannungen größer als das jeweilige Zersetzungspotential des entsprechenden Additivs gegen Li/Li⁺ erhöht und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren.

Die Ergebnisse zeigen, daß diese Elektrolyten erst bei Potentialen von ca. 5,0 V gegen Li/Li⁺ oxidativ zersetzt werden. Damit sind sie für den Einsatz in elektrochemischen Zellen geeignet.

Mischbarkeit mit Standardlösungsmitteln und erhaltene Leitfähigkeiten

Zu einem Referenzelektrolyten, bestehend aus LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂ oder

$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ und deren Mischungen in aprotischen Lösungsmitteln wie EC, DMC, PC, DEC, BC, VC, Cyclopentanone, Sulfolane, DMS, 3-Methyl-1,3-oxazolidine-2-on, DMC, DEC, γ -Butyrolacton, EMC, MPC, BMC, EPC, BEC, DPC, 1,2-Diethoxymethan, THF, 2-Methyltetrahydrofuran, 1,3-Dioxolan, Methylacetat, Ethylacetat und deren Mischungen, wurden portionsweise steigende Mengen von Verbindungen der Formel (I) gegeben.

Es konnten keine Phasentrennungen bzw. Kristallisationen des Leitsalzes beobachtet werden. Die Verbindungen der Formel (I) sind unbegrenzt mit den Referenzelektrolyten mischbar.

Untersuchungen der Leitfähigkeit werden mit einem Referenzelektrolyten bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1

N,N-Dimethyltrifluormethylsulfonamid

Die Reaktion wird in einem 3-Hals-Kolben mit Kühlfalle, Rührer und Vorrichtung zur Zuführung von gasförmigen Reagenzien durchgeführt. Die Kühlfalle wird bei einer Temperatur von -78°C gehalten. 250 cm^3 Diethylether werden im Kolben vorgelegt und mit Eiswasser gekühlt. 138 g ($3,07\text{ mol}$) über Kaliumhydroxid getrocknetes gasförmiges Dimethylamin, erhalten aus der Umsetzung von 260 g ($3,19\text{ mol}$) Dimethylaminhydrochlorid mit 153 g ($3,83\text{ mol}$) gesättigter Natriumhydroxid-Lösung, werden im Kolben kondensiert. 202 g ($1,33\text{ mol}$) gasförmiges Trifluormethylsulfonylfluorid werden über 2 Stunden unter Rühren zugegeben. Nach der Zugabe aller Reagenzien wird das Reaktionsgefäß über 2 Stunden auf 40°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit $0,5\text{ l}$ Wasser verdünnt und anschließend mit Diethylether extrahiert. Das Extrakt wird mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Der Diethylether wird abdestilliert und der Rückstand bei Normaldruck destilliert.

$230,4\text{ g}$ N,N-Dimethyltrifluormethylsulfonamid werden gewonnen.

Ausbeute: 98%

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$; Sdp.: $151-152^\circ\text{C}$

^{19}F -NMR: $-75,1\text{ sep}$ (CF_3SO_2)

^1H -NMR: $3,05\text{ q}$ (2 CH_3)

$^3\text{J}_{\text{H,F}} = 1,2\text{ Hz}$

Beispiel 2

N,N-Dimethylnonafluorbutylsulfonamid

Die Reaktion wird in einem 3-Hals-Kolben mit Kühlfalle, Rührer und Tropftrichter durchgeführt. Die Kühlfalle wird bei einer Temperatur von -78°C gehalten, 100 g ($0,331\text{ mol}$) Perfluorbutylsulfonylfluorid werden langsam unter Rühren zu 43 g ($0,95\text{ mol}$) flüssigem Dimethylamin bei -30°C gegeben. Nach der Zugabe wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und 3 Stunden gerührt. Es werden $0,1\text{ l}$ Wasser zugegeben und anschließend mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert.

Es werden $114,5\text{ g}$ weißes kristallines N,N-Dimethylnonafluorbutylsulfonamid gewonnen.

Ausbeute: 87,5%

$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Smp.: 32°C

^{19}F -NMR: $-81,5\text{ tt}$ ($3\text{F}, \text{CF}_3$)

$-112,2\text{ tm}$ ($2\text{F}, \text{CF}_2$)

$-121,9\text{ m}$ ($2\text{F}, \text{CF}_2$)

$-126,4\text{ tm}$ ($2\text{F}, \text{CF}_2$)

$^3\text{J}_{\text{F,F}} = 2,2\text{ Hz}$

$^4\text{J}_{\text{F,F}} = 9,9\text{ Hz}$

$^4\text{J}_{\text{F,F}} = 13,9\text{ Hz}$

^1H -NMR: $3,1\text{ s}$ (2CH_3)

Beispiel 3

Difluormethyl-(N,N,N',N'-tetramethyl)disulfondiamid

Die Reaktion wird in einem 3-Hals-Kolben mit Kühlfalle, Rührer und Tropftrichter durchgeführt. Die Kühlfalle wird bei einer Temperatur von -78°C gehalten. 99 g ($0,458\text{ mol}$) Di(fluorsulfonyl)difluormethan werden langsam unter Rühren zu 101 g ($2,084\text{ mol}$) flüssigem Dimethylamin in 100 cm^3 Chloroform bei -30°C gegeben. Nach der Zugabe wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und 3 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Zum Rückstand werden $0,3\text{ l}$ Wasser gegeben und anschließend mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Es werden ca. 80% des Lösungsmittels abdestilliert.

Es werden $91,2\text{ g}$ weißes kristallines Difluormethyl-(N,N,N',N'-tetramethyl)disulfondiamid gewonnen.

Ausbeute: 74,8%

$(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Smp.: $71-72^\circ\text{C}$

^{19}F -NMR: $-100,4\text{ m}$ ($2\text{F}, \text{CF}_2$)

^1H -NMR: $3,06\text{ t}$ (4CH_3)

$^5J_{H,F} = 1,0 \text{ Hz}$

Beispiel 4

N,N-Dimethylamidosulfonylfluorid

5

Die Reaktion wird in einem 2-Hals-Kolben mit Rührer und Kühlung durchgeführt. 80 g (0,557 mol) N,N-Dimethylamidosulfonylchlorid in 100 cm³ trockenem Benzol werden zu 66 g (0,369 mol) Antimotrifluorid gegeben. Unter Rühren werden 5 cm³ Antimonpentachlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung filtriert. Das Benzol wird abdestilliert und der Rückstand unter reduziertem Druck destilliert. Die Redestillation unter Normaldruck ergab 53,8 g reines N,N-Dimethylamidosulfonylfluorid.

10

Ausbeute: 76%

FSO₂N(CH₃)₂, Sdp.: 149–150°C¹⁹F-NMR: 33,0 sep⁴J_{H,F} = 2,0 Hz

15

Beispiel 5

Entflammbarkeit von N,N-Dimethyltrifluormethylsulfonamid

20

Mit Hilfe einer offenen Flamme wurde versucht 100 ml N,N-Dimethyltrifluormethylsulfonamid an der Luft zu entzünden. Der Versuch schlug fehl.

Beispiel 6

25

Elektrochemische Stabilität von N,N-Dimethyltrifluormethylsulfonamid

In einer Meßzelle mit Platinelektrode, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode wurden jeweils 5 Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wurde ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s bzw. auf 6 V gegen Li/Li⁺ erhöht und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren.

30

Es zeigt sich der in Abb. 1 angegebene charakteristische Verlauf. Der Elektrolyt, bestehend aus 1 mol/l LiPF₆ in EC/DMC/ N,N-Dimethyltrifluormethylsulfonamid (47,5/47,5/5), wird erst ab einem Potential von ca. 5,5 V gegen Li/Li⁺ oxidativ zersetzt. Damit ist der Elektrolyt für einen Einsatz in Lithiumionen Batterien mit Übergangsmetallkathode geeignet.

35

Beispiel 7

Mischbarkeit mit Standardlösungsmitteln und erhaltene Leitfähigkeiten

40

Zu einem Referenzelektrolyten (1 mol/l LiPF₆ in EC/DMC (1 : 1)) werden portionsweise steigende Mengen N,N-Dimethyltrifluormethylsulfonamid gegeben. Das fluorierte Lösungsmittel ist unbegrenzt mit dem Referenzelektrolyten mischbar. Es konnte keine Phasentrennung bzw. Kristallisation des Leitsalzes beobachtet werden.

45

Leitfähigkeitsdaten

Elektrolyt: 1 mol/l LiPF₆ in EC/DMC/ N,N-Dimethyltrifluormethylsulfonamid (47,5/47,5/5)

Temperatur in °C	20	-20	-30
Leitfähigkeit in mS/cm	8,6	2,9	2,1

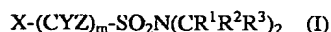
50

55

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel

60



mit

X H, F, Cl, C_nF_{2n+1}, C_nF_{2n-1}, (SO₂)_kN(CR¹R²R³)₂ Y H, F, Cl

Z H, F, Cl

R¹, R², R³ H und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Cycloalkyl

m 1–9

65

n 1-9

k 0, falls m = 0 und k = 1, falls m = 1-9.

2. Verfahren zu Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß teil- oder perfluorierte Alkylsulfonylfluoride mit Dimethylamin in organischen Lösungsmitteln umgesetzt werden.

5 3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Halogensulfonamid mit gängigen Fluorierungsreagenzien in organischen Lösungsmitteln umgesetzt wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe Diethylether, Benzol und Chloroform sind.

10 5. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 als schwer entflammables Lösungsmittel in Elektrolyten für elektrochemische Zellen.

6. Verwendung nach Anspruch 5, worin besagte Verbindungen zusammen mit anderen gängigen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

7. Elektrolyt, dadurch gekennzeichnet, daß er eine oder mehrere Verbindungen gemäß Anspruch 1 enthält.

15 8. Elektrochemische Zelle bestehend im wesentlichen aus Kathode, Anode, Separator und einem Elektrolyten gemäß Anspruch 7.

9. Lithiumbatterie und Superkondensator gemäß Anspruch 8.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Abb. 1

